

TITLE OF THE INVENTION

多孔質膜形成用組成物、多孔質膜とその製造方法、層間絶縁間膜及び半導体装置

Cross-Reference to Related Application

The present application claims priority to Japanese Patent Application No. 2002-329124, filed November 13, 2002, the disclosure of which is incorporated herein by reference in its entirety.

BACKGROUND OF THE INVENTION

1. Field of the invention

本発明は、誘電特性、密着性、塗膜の均一性、機械強度に優れ、吸湿性を低減化した多孔質膜を形成しうる膜形成用組成物、多孔質膜の製造方法及び製造された多孔質膜、並びに多孔質膜を内蔵する半導体装置に関する。

2. Description of the related art

半導体集積回路の形成においては、その高集積化に伴い、金属配線間の寄生容量である配線間容量の増加に起因する配線遅延時間の増大が半導体回路の高性能化の妨げになっている。配線遅延時間は、金属配線の電気抵抗と配線間の静電容量の積に比例する所謂RC遅延と呼ばれるものである。この配線遅延時間を小さくするためには、金属配線の抵抗を小さくするか又は配線間の容量を小さくすることが必要である。

このようにして配線金属の抵抗及び配線間容量を小さくする事によって、半導体装置は高集積化しても配線遅延を引き起こさなくなるため、半導体装置の微細化と高速化が可能になり、さらに消費電力も小さく抑えることが可能になる。

金属配線の抵抗を小さくするために、最近では従来適用されてきたアルミニウムによる配線に対し、金属銅を配線として用いる半導体装置構造が採用されるようになってきた。しかし、これのみでは高性能化に限界があり、配線間容量の低減が半導体のさらなる高性能化にとって急務となってきている。

配線間容量を小さくする方法としては、金属配線同士の間に形成される層間絶縁膜の比誘電率を低くすることが考えられる。このような低比誘電率の絶縁膜としては従来用いられてきたシリコン酸化膜に代えて多孔質膜の検討が行われており、特に比誘電率2.0以下の材料としては多孔質膜が唯一実用的な膜と言え、そこで種々の多孔質膜の形成方法が提案されている。

第一の多孔質膜の形成方法としては、熱的に不安定な有機成分を含むシロキサンポリマーの前駆体溶液を合成した後、その前駆体溶液を基板上に塗布して塗布膜を形成し、その後熱処理を行って有機成分を分解、揮発させることによって、有機成分が揮発した後に多数の細孔を形成させるという方法がある。

第二の多孔質膜の形成方法としては、シリカゾル溶液を基板上に塗布するかCVD法を行うことによってウェットゲルを形成した後、このウェットゲルから溶媒の蒸発速度を制御することにより、体積収縮を抑制しながらシリカゾルの縮合反応を行わせ、多孔質膜を形成する方法が知られている。

第三の多孔質膜形成方法としては、シリカ微粒子の溶液を基板上に塗布して塗布膜を形成した後、塗布膜を焼き固めることによって、シリカ微粒子同士の間に多数の細孔を形成する方法が知られている。

さらに第四の方法として、特開2000-44875号公報には、 $(A) (R')_m Si (OR'')_{4-m} (R' \text{ と } R'' \text{ は一価の有機基で、} m \text{ は } 0 \sim 2 \text{ の整数である。})$ で表される成分、(B) 金属キレート化合物、及び (C) ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物を含有することを特徴とする多孔質膜形成用組成物に関する提案がなされている。

しかしながらこれらの方法にはそれぞれ大きな欠点がある。

即ち、第一の多孔質膜の形成方法は、シロキサンポリマーの前駆体溶液を合成する必要があるのでコストが高くなるという問題があると共に、前駆体溶液を塗布して塗布膜を形成するため、塗布膜中に残留するシラノール基の量が多くなるので、後に行われる熱処理工程において水分などが蒸発する脱ガス現象及び多孔質膜の吸湿に起因する膜質の劣化などの問題がある。

また、第二の多孔質膜の形成方法は、ウェットゲルからの溶媒の蒸発速度を制御するために特殊な塗布装置が必要になるので、コストが高くなるという問題が

ある。さらに、細孔の表面に多数のシラノールが残留し、このままでは吸湿性が高く著しい膜質の劣化が生じるため、表面のシラノールをシリル化するので、工程が複雑になるという問題もある。なお、ウェットゲルをCVD法により形成する場合には、半導体プロセスで通常用いられているプラズマCVD装置とは異なる特殊なCVD装置が必要になるので、やはりコストが高くなるという問題がある。

第三の多孔質膜形成方法は、シリカ微粒子同士の間形成される細孔の径は、幾何学的に堆積されるシリカ微粒子の堆積構造により決定されるため、細孔の径が非常に大きくなってしまうため、多孔質膜の比誘電率を2以下にすることが困難であるという問題がある。

第四の方法の場合、(A)、(B)、(C)の三成分中(B)の金属キレート化合物は、(A)、(C)の両成分の相溶性を向上させ、硬化後の塗膜の厚さを均一にするために必要な成分であり必須であるが、製造プロセスを複雑化し、コストも上昇させる要因となり好ましくない。即ちキレート成分なしで均一な溶液が形成でき、硬化後の塗膜も平坦であるような材料の開発が望まれている。

このような従来用いられた多孔質膜の形成方法に対して、界面活性剤から形成されるミセルを鋳型にして、アルミノシリケートやシリカ等を縮合させ、構造を形成した後界面活性剤成分をか焼するか又は溶媒抽出することによって除去し、メソ孔（直径2～50 nmの細孔）サイズのチャンネル構造を有する多孔体を形成出来るということが見いだされてきた。たとえば、界面活性剤を鋳型としてポリケイ酸塩を水中で反応させる方法が稲垣らによって発表されている（J. Chem. Soc. Chem. Commun., p680, 1993）。また、特開平9-194298号公報には、界面活性剤を鋳型にしてテトラアルコキシシランを水中において酸性条件下反応させて基板上に塗布することによって1～2 nmの細孔径を有するシリカ多孔体薄膜が形成されることが示されている。

しかし、これらの方法においては、第一の方法では、粉末状の多孔体の形成は容易に可能であるものの、半導体装置製造のために用いられる、基板上に薄膜として多孔体膜を形成することは出来ないという問題点がある。第二の方法では、

薄膜状に多孔体が形成可能であるが、細孔配列方向の制御が出来ず、しかも広い面積で均一な薄膜を形成する事ができないという問題がある。

さらに、特開 2001-130911 号公報にはシリコンアルコキシドの酸加水分解縮合物と界面活性剤の混合物を、pH 3 以下に調製し安定化したものを用いてシリカメソ多孔体薄膜を形成する方法が開示されている。

しかし、この場合においても、溶質濃度が規定されるために塗布膜厚を任意に制御することが困難であり実際の半導体製造プロセスに応用することは困難である。また、この溶液を水で希釈した場合には、塗布膜厚の制御は可能になるものの、シリカ成分の重縮合の速度が大きくなってしまい塗布液の安定性が失われるという問題がある。

一方、特開 2001-110529 号公報や特開 2001-203197 号公報などでは、シラン化合物の加水分解縮合により誘電特性に優れた塗布液を得ている。しかしながら、実際の半導体製造プロセスで使用するためには、5 GPa 以上弾性率が必要とされているが、これらの発明においても十分な機械強度があるとはいえない。

以上のように、従来材料から形成される多孔質膜を半導体装置の多層配線の絶縁膜として使用すると、多孔質膜が吸湿することにより比誘電率が増大し、膜を積層する際の密着性が低下する等の問題があった。また、絶縁膜としての多孔質膜の誘電率増大は、半導体装置の多層配線における RC 遅延の増大をもたらし、半導体装置の性能（高速、低消費電力）の向上が図れないという大きな問題があった。また、多孔質膜を形成するコストが高くなることにより、半導体装置のコストが増大するという問題があった。さらに、従来の多孔質膜を半導体装置の多層配線に絶縁膜として組み込んだ場合に機械強度が得られないという問題を有していた。この機械強度の弱さは、膜そのものの特性に由来するものである。したがって、絶縁膜として使用される多孔質膜の機械強度の弱さが半導体装置の信頼性を低下させるという問題があった。

SUMMARY OF THE INVENTION

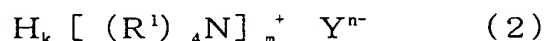
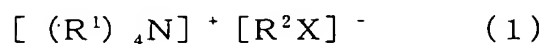
本発明は、誘電特性、密着性、塗膜の均一性、機械強度に優れ、吸湿性を低減化した多孔質膜を形成し得る膜形成用組成物、多孔質膜の製造方法及び製造された多孔質膜を提供することを目的とする。また、本発明は、この多孔質膜を内蔵する高性能かつ高信頼性を備えた半導体装置を提供することを目的とする。

本発明者らは、上記多孔質膜形成用塗布液の開発を目指し鋭意検討を行った結果、特定の分子量範囲にあるシロキサンポリマーを、所謂構造規定剤と加熱処理することにより、半導体製造プロセスに適用可能な機械強度及び誘電特性を有する多孔質膜形成用組成物及び多孔質膜の形成方法に到達し、本発明を完成した。

一般的に構造規定剤とは、例えば「分子協調材料の創製と応用」市村國宏監修、(株)シーエムシー発行、第95頁に記載されているように、ゼオライトを合成する際に使用される有機カチオンを表し、このものは高シリカゼオライトを水熱合成する際に重要な役割を果たすことが知られている。通常、この有機カチオン物質として、第四級アンモニウム化合物が好まれて使用されており、特に水酸化物が好まれて使用されている。特に、本発明が解決しようとしている低誘電率絶縁膜を製造する分野では、特開2002-30249号公報などに示されているように第四級アンモニウム水酸化物や第四級アンモニウムハロゲン化物を使用して低誘電率な絶縁膜の製造方法が知られている。

しかしながら、当該明細書に記載されている第四級アンモニウム水酸化物を使用すると当該物質が有するアルカリ性のため、出来上がった絶縁膜用塗布液の安定性が著しく低下し実用に供することが非常に困難であり、また第四級アンモニウムハロゲン化物を使用した場合には、塗布焼成された絶縁膜内部に残留するハロゲンのため回路に使用される導線の腐食が発生し、導通不良、さらには半導体装置の不良へと進行する恐れがあり、材料として好ましいとは言い難い。

そこで本発明では、シロキサンポリマーに、下記一般式(1)又は(2)で表される第四級アンモニウム塩の一種以上を加え処理して得られる多孔質膜形成用組成物を提供する。



(上式中、 R^1 は独立して置換基を有してよい炭素数1～10の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基又はアリール基を表し、互いに同じでも異なってもよく、 R^2 は水素原子、置換基を有してよい炭素数1～10の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基又はアリール基を表し、Xは、 CO_2 、 OSO_3 又は SO_3 であり、Yは、 SO_4 、 SO_3 、 CO_3 、 O_2C-CO_2 、 NO_3 又は NO_2 であり、kは0又は1であり、mとnは各々1又は2であり、n=1のときはk=0かつm=1であり、n=2のときはk=0かつm=2、又はk=1かつm=1である。)

従来知られている構造規定剤は、第四級アンモニウム水酸化物又は第四級アンモニウムハロゲン化物である。第四級アンモニウム水酸化物は、P. P. E. A. D. Moor et al., Chem. Eur. J., 5, 7, 2083 (1998) に核発生結晶成長モデルとして示されているとおり、シランモノマーを加水分解縮合させ、凝集体を形成しそこからゼオライト結晶を形成していくと述べられている。即ち、モノマーを結晶へと成長させるときに構造化させていく効果がある。

一方、本発明で使用される構造規定剤は、モノマーで構造化するのではなく既に骨格の出来上がったポリマーのコンフィグレーションを変化させて構造化する効果がある。実際のところ、この構造規定剤を添加し、処理の前後でGPCによる分子量分布を調べたところ、分子量の増加は全く観察されなかったことから支持される。

このような効果のある第四級アンモニウム塩化合物は、これまで構造規定剤としての能力が知られていない物質であり、新規の性質を見つけ出し本発明を完成させた。

また、従来は本発明と類似の作用としてポリマーと第四級アンモニウム塩の間でミセルを形成して、ゼオライト構造やハニカム構造を形成する物質として第四級アンモニウムハロゲン化物が知られていたが、本発明で使用される第四級アンモニウム塩は、塗布膜を硬化させるための加熱により容易に分解するため、従来のハロゲン化物とは異なり回路の腐食などの問題も発生しないことも同時に見出した。

また、本発明は、この多孔質膜形成用組成物を塗布する塗布工程と、その後の乾燥工程及び多孔質膜硬化のための加熱工程とを含む多孔質膜の製造方法を提供する。さらに、この多孔質膜形成用組成物を用いて得られる多孔質膜を提供する。これらは、半導体製造プロセスに適用でき、優れた誘電特性及び機械強度を有する多孔質膜を提供するものである。

本発明は、この多孔質膜形成用組成物を用いて形成された多孔質膜を内部に備える半導体装置を提供する。具体的には、本発明の半導体装置において、多層配線の絶縁膜としてこの多孔質膜が使用される。このようにすると、半導体装置の機械強度を確保した上で多孔質膜の吸湿性が低減されるため、低誘電率の絶縁膜を内蔵した半導体装置が実現される。絶縁膜の低誘電率化により、多層配線の周囲の寄生容量は低減され、半導体装置の高速動作及び低消費電力動作が達成される。また、本発明の半導体装置において、多孔質膜が、多層配線の同一層の金属配線間絶縁膜、又は上下金属配線層の層間絶縁膜に存在することが好ましい。このようにすると、高性能かつ高信頼性を備えた半導体装置が実現される。

本発明の多孔質膜形成用組成物を用いると、容易に、任意に制御された膜厚で、多孔質膜を製造できる。この多孔質膜は、低い誘電率を有し、密着性、膜の均一性、機械強度に優れる。また、本発明の組成物から形成される多孔質膜を多層配線の絶縁膜として使用することにより、高性能かつ高信頼性を有する半導体装置を実現することができる。

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWING

図1は、本発明の半導体装置の一例の概略断面図である。

DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

本発明に用いられるシロキサンポリマーは、公知の方法で得られるポリマーを使用することが出来る。例えば、C. J. Brinker and G. W. Scherer, "Sol-gel Science, Academic Press (1990)、伊藤邦雄「シリコンハンドブック」、日刊工業新聞社発行(1990)、作花済夫「ゾルーゲル法の科学」、アグネ承風社発行(19

88)、作花済夫「ゾルーゲル法の応用」、アグネ承風社発行(1997)などで述べられている方法で製造したポリマーが原料となる。

具体的には、加水分解性の置換基を分子内に1個以上有するシラン化合物の1種又は2種以上を、水が添加された有機溶媒中、酸又は塩基性触媒で加水分解縮合することで得ることが出来る。

例えば、シラン化合物としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ペンチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、2-エチルヘキシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、ブチルジメチルメトキシシラン、ヘキサメトキシジシラン、ヘキサエトキシジシラン、1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1, 6-ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン、1, 6-ビス(トリエトキシシリル)ヘキサン、1, 4-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(ジメトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジエトキシメチルシリル)エタン、1, 6-ビス(ジメトキシメチルシリル)ヘキサン、1, 6-ビス(ジエトキシメチルシリル)ヘキサン、1, 4-ビス(ジメトキシメチルシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(ジエトキシメチルシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(メトキシジメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(エトキシジメチルシリル)エタン、1, 6-ビス(メトキシジメチルシリル)ヘキサン、1, 6-ビス(エトキシジメチルシリル)ヘキサン、1, 4-ビス(メトキシジメチルシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(エトキシジメチルシリル)ベンゼン等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

反応に使用される有機溶媒として例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエ

ーテルアセテート、乳酸エチル、シクロヘキサノン等が挙げられる。水以外の溶媒の添加量は、シラン化合物の重量に対して、好ましくは0.1～500倍重量、より好ましくは1～100倍重量である。また、加水分解のための水は、好ましくは、シラン化合物を完全に加水分解するために必要なモル数の0.5～10倍量、より好ましくは1.0～4.0倍量が用いられる。

このとき使用される酸触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸などのスルホン酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、マロン酸、フマル酸、マレイン酸、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸などの有機酸及びリン酸等が挙げられる。酸性触媒の添加量は原料シラン化合物に対しモル比で0.001～10倍量、より好ましくは0.01～1.0倍量が用いられる。

一方、この場合に用いることの出来る塩基触媒としては、アンモニア、エチルアミン、プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等のアミン類や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ金属水酸化物又はアルカリ土類金属水酸化物等が挙げられる。塩基性触媒の添加量は原料シラン化合物に対しモル比で0.001～10倍量、より好ましくは0.01～1.0倍量が用いられる。

一般的なシロキサンポリマーの製造手順を例示すると、前述の有機溶剤と必要量の水及び反応触媒を混合し、そこに必要量のシラン化合物を加え、所定の温度及び時間で処理することにより目的のポリマーを得ることが出来る。得られるポリマーの物性は、反応温度や添加される水の量、反応に使用される有機溶剤の種類、原料のシラン濃度や種類により変化させることが出来る。

このような反応における反応温度としては通常0℃から加水分解縮合によって生成するアルコールの沸点の範囲であり、好ましくは室温から100℃である。反応時間は、特に限定されないが、通常10分から30時間であり、さらに好ましくは30分から10時間程度行われる。

このようなシロキサンポリマーの好ましい重量平均分子量としては、ゲルパーミエションクロマトグラフィー（GPC）を用いポリエチレン換算では、10,0

00~1, 000, 000である。半導体装置の絶縁膜として用いても有用な多孔質膜の特性が実現されるからである。

このようにして得られたシロキサンポリマー溶液に一般式(1)又は(2)で示される第四級アンモニウム塩を添加し処理することにより、ポリマー骨格をゼオライト構造に類似した構造へと変化させることが出来る。

一般式(1)と一般式(2)に示されている R^1 としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*s*o*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*s*o*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、2, 2-ジメチルプロピル基、*n*-ヘキシル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、2, 2-ジメチルブチル基、3, 3-ジメチルブチル基、*n*-ヘプチル基、2-メチルヘキシル基、3-メチルヘキシル基、4-メチルヘキシル基、5-メチルヘキシル基、2, 2-ジメチルペンチル基、3, 3-ジメチルペンチル基、4, 4-ジメチルペンチル基、3-エチルペンチル基、4-エチルペンチル基、*n*-オクチル基、2-メチルヘプチル基、3-メチルヘプチル基、4-メチルヘプチル基、5-メチルヘプチル基、6-メチルヘプチル基、2, 2-ジメチルヘキシル基、3, 3-ジメチルヘキシル基、4, 4-ジメチルヘキシル基、5, 5-ジメチルヘキシル基、3-エチルヘキシル基、4-エチルヘキシル基、5-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、2-メチルオクチル基、3-メチルオクチル基、4-メチルオクチル基、5-メチルオクチル基、6-メチルオクチル基、7-メチルオクチル基、2, 2-ジメチルヘプチル基、3, 3-ジメチルヘプチル基、4, 4-ジメチルヘプチル基、5, 5-ジメチルヘプチル基、6, 6-ジメチルヘプチル基、3-エチルヘプチル基、4-エチルヘプチル基、5-エチルヘプチル基、6-エチルヘプチル基、*n*-デシル基、2-メチルノニル基、3-メチルノニル基、4-メチルノニル基、5-メチルノニル基、6-メチルノニル基、7-メチルノニル基、2, 2-ジメチルオクチル基、3, 3-ジメチルオクチル基、4, 4-ジメチルオクチル基、5, 5-ジメチルオクチル基、6, 6-ジメチルオクチル基、7, 7-ジメチルオクチル基、3-エチルオクチル基、4-エチルオクチル基、5-エチルオクチル基、6-エチルオクチル基、7-エチルオクチル基、フェニル基、*o*-トリル基、

m-トリル基、p-トリル基、などを例示できるが、これらに限定されるモノではない。

一般式(1)に示す R^2 としては、水素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、n-ペンチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、2, 2-ジメチルプロピル基、n-ヘキシル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、2, 2-ジメチルブチル基、3, 3-ジメチルブチル基、n-ヘプチル基、2-メチルヘキシル基、3-メチルヘキシル基、4-メチルヘキシル基、5-メチルヘキシル基、2, 2-ジメチルペンチル基、3, 3-ジメチルペンチル基、4, 4-ジメチルペンチル基、3-エチルペンチル基、4-エチルペンチル基、n-オクチル基、2-メチルヘプチル基、3-メチルヘプチル基、4-メチルヘプチル基、5-メチルヘプチル基、6-メチルヘプチル基、2, 2-ジメチルヘキシル基、3, 3-ジメチルヘキシル基、4, 4-ジメチルヘキシル基、5, 5-ジメチルヘキシル基、3-エチルヘキシル基、4-エチルヘキシル基、5-エチルヘキシル基、n-ノニル基、2-メチルオクチル基、3-メチルオクチル基、4-メチルオクチル基、5-メチルオクチル基、6-メチルオクチル基、7-メチルオクチル基、2, 2-ジメチルヘプチル基、3, 3-ジメチルヘプチル基、4, 4-ジメチルヘプチル基、5, 5-ジメチルヘプチル基、6, 6-ジメチルヘプチル基、3-エチルヘプチル基、4-エチルヘプチル基、5-エチルヘプチル基、6-エチルヘプチル基、n-デシル基、2-メチルノニル基、3-メチルノニル基、4-メチルノニル基、5-メチルノニル基、6-メチルノニル基、7-メチルノニル基、2, 2-ジメチルオクチル基、3, 3-ジメチルオクチル基、4, 4-ジメチルオクチル基、5, 5-ジメチルオクチル基、6, 6-ジメチルオクチル基、7, 7-ジメチルオクチル基、3-エチルオクチル基、4-エチルオクチル基、5-エチルオクチル基、6-エチルオクチル基、7-エチルオクチル基、フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基などが例示される。また、このように例示された置換基についている水素原子の1個又は2個以上を水酸基、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、フェノキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基

やアミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、カルボキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、フォルミルオキシ基、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基、フォルミル基、アセチル基、プロピオニル基、などに置換されたものでも良い。

一般式(1)に示すXは、 CO_2 、 OSO_3 又は SO_3 である。

一般式(1)で表される第四級アンモニウム塩としては、ギ酸テトラメチルアンモニウム、酢酸テトラメチルアンモニウム、プロピオン酸テトラメチルアンモニウム、酪酸テトラメチルアンモニウム、イソ酪酸テトラメチルアンモニウム、吉草酸テトラメチルアンモニウム、ピバル酸テトラメチルアンモニウム、ヘキサン酸テトラメチルアンモニウム、オクタン酸テトラメチルアンモニウム、デカン酸テトラメチルアンモニウム、乳酸テトラメチルアンモニウム、ギ酸トリメチルエチルアンモニウム、酢酸トリメチルエチルアンモニウム、プロピオン酸トリメチルエチルアンモニウム、酪酸トリメチルエチルアンモニウム、イソ酪酸トリメチルエチルアンモニウム、吉草酸トリメチルエチルアンモニウム、ピバル酸トリメチルエチルアンモニウム、ヘキサン酸トリメチルエチルアンモニウム、オクタン酸トリメチルエチルアンモニウム、デカン酸トリメチルエチルアンモニウム、乳酸トリメチルエチルアンモニウム、ギ酸トリメチルプロピルアンモニウム、酢酸トリメチルプロピルアンモニウム、プロピオン酸トリメチルプロピルアンモニウム、酪酸トリメチルプロピルアンモニウム、イソ酪酸トリメチルプロピルアンモニウム、吉草酸トリメチルプロピルアンモニウム、ピバル酸トリメチルプロピルアンモニウム、ヘキサン酸トリメチルプロピルアンモニウム、オクタン酸トリメチルプロピルアンモニウム、デカン酸トリメチルプロピルアンモニウム、乳酸トリメチルプロピルアンモニウム、ギ酸トリメチルブチルアンモニウム、酢酸トリメチルブチルアンモニウム、プロピオン酸トリメチルブチルアンモニウム、酪酸トリメチルブチルアンモニウム、イソ酪酸トリメチルブチルアンモニウム、吉草酸トリメチルブチルアンモニウム、ピバル酸トリメチルブチルアンモニウム、ヘキサン酸トリメチルブチルアンモニウム、オクタン酸トリメチルブチルアンモニウム、デカン酸トリメチルブチルアンモニウム、乳酸トリメチルブチルアンモニウム、ギ酸トリメチルペンチルアンモニウム、酢酸トリメチルペンチルアンモニウム、

ニウム、プロピオン酸トリメチルペンチルアンモニウム、酪酸トリメチルペンチルアンモニウム、イソ酪酸トリメチルペンチルアンモニウム、吉草酸トリメチルペンチルアンモニウム、ピバル酸トリメチルペンチルアンモニウム、ヘキサン酸トリメチルペンチルアンモニウム、オクタン酸トリメチルペンチルアンモニウム、デカン酸トリメチルペンチルアンモニウム、乳酸トリメチルペンチルアンモニウム、ギ酸トリメチルヘキシルアンモニウム、酢酸トリメチルヘキシルアンモニウム、プロピオン酸トリメチルヘキシルアンモニウム、酪酸トリメチルヘキシルアンモニウム、イソ酪酸トリメチルヘキシルアンモニウム、吉草酸トリメチルヘキシルアンモニウム、ピバル酸トリメチルヘキシルアンモニウム、ヘキサン酸トリメチルヘキシルアンモニウム、オクタン酸トリメチルヘキシルアンモニウム、デカン酸トリメチルヘキシルアンモニウム、乳酸トリメチルヘキシルアンモニウム、ギ酸トリメチルヘプチルアンモニウム、酢酸トリメチルヘプチルアンモニウム、プロピオン酸トリメチルヘプチルアンモニウム、酪酸トリメチルヘプチルアンモニウム、イソ酪酸トリメチルヘプチルアンモニウム、吉草酸トリメチルヘプチルアンモニウム、ピバル酸トリメチルヘプチルアンモニウム、ヘキサン酸トリメチルヘプチルアンモニウム、オクタン酸トリメチルヘプチルアンモニウム、デカン酸トリメチルヘプチルアンモニウム、乳酸トリメチルヘプチルアンモニウム、ギ酸トリメチルオクチルアンモニウム、酢酸トリメチルオクチルアンモニウム、プロピオン酸トリメチルオクチルアンモニウム、酪酸トリメチルオクチルアンモニウム、イソ酪酸トリメチルオクチルアンモニウム、吉草酸トリメチルオクチルアンモニウム、ピバル酸トリメチルオクチルアンモニウム、ヘキサン酸トリメチルオクチルアンモニウム、オクタン酸トリメチルオクチルアンモニウム、デカン酸トリメチルオクチルアンモニウム、乳酸トリメチルオクチルアンモニウム、ギ酸トリメチルノニルアンモニウム、酢酸トリメチルノニルアンモニウム、プロピオン酸トリメチルノニルアンモニウム、酪酸トリメチルノニルアンモニウム、イソ酪酸トリメチルノニルアンモニウム、吉草酸トリメチルノニルアンモニウム、ピバル酸トリメチルノニルアンモニウム、ヘキサン酸トリメチルノニルアンモニウム、オクタン酸トリメチルノニルアンモニウム、デカン酸トリメチルノニルアンモニウム、乳酸トリメチルノニルアンモニウム、ギ酸トリメチルデシルアン

モニウム、酢酸トリメチルデシルアンモニウム、プロピオン酸トリメチルデシルアンモニウム、酪酸トリメチルデシルアンモニウム、イソ酪酸トリメチルデシルアンモニウム、吉草酸トリメチルデシルアンモニウム、ピバル酸トリメチルデシルアンモニウム、ヘキサン酸トリメチルデシルアンモニウム、オクタン酸トリメチルデシルアンモニウム、デカン酸トリメチルデシルアンモニウム、乳酸トリメチルデシルアンモニウム、ギ酸メチルトリエチルアンモニウム、酢酸メチルトリエチルアンモニウム、プロピオン酸メチルトリエチルアンモニウム、酪酸メチルトリエチルアンモニウム、イソ酪酸メチルトリエチルアンモニウム、吉草酸メチルトリエチルアンモニウム、ピバル酸メチルトリエチルアンモニウム、ヘキサン酸メチルトリエチルアンモニウム、オクタン酸メチルトリエチルアンモニウム、デカン酸メチルトリエチルアンモニウム、乳酸メチルトリエチルアンモニウム、ギ酸メチルトリプロピルアンモニウム、酢酸メチルトリプロピルアンモニウム、プロピオン酸メチルトリプロピルアンモニウム、酪酸メチルトリプロピルアンモニウム、イソ酪酸メチルトリプロピルアンモニウム、吉草酸メチルトリプロピルアンモニウム、ピバル酸メチルトリプロピルアンモニウム、ヘキサン酸メチルトリプロピルアンモニウム、オクタン酸メチルトリプロピルアンモニウム、デカン酸メチルトリプロピルアンモニウム、乳酸メチルトリプロピルアンモニウム、ギ酸メチルトリブチルアンモニウム、酢酸メチルトリブチルアンモニウム、プロピオン酸メチルトリブチルアンモニウム、酪酸メチルトリブチルアンモニウム、イソ酪酸メチルトリブチルアンモニウム、吉草酸メチルトリブチルアンモニウム、ピバル酸メチルトリブチルアンモニウム、ヘキサン酸メチルトリブチルアンモニウム、オクタン酸メチルトリブチルアンモニウム、デカン酸メチルトリブチルアンモニウム、乳酸メチルトリブチルアンモニウム、ギ酸メチルトリペンチルアンモニウム、酢酸メチルトリペンチルアンモニウム、プロピオン酸メチルトリペンチルアンモニウム、酪酸メチルトリペンチルアンモニウム、イソ酪酸メチルトリペンチルアンモニウム、吉草酸メチルトリペンチルアンモニウム、ピバル酸メチルトリペンチルアンモニウム、ヘキサン酸メチルトリペンチルアンモニウム、オクタン酸メチルトリペンチルアンモニウム、デカン酸メチルトリペンチルアンモニウム、乳酸メチルトリペンチルアンモニウム、ギ酸メチルトリヘキシルアンモ

ニウム、酢酸メチルトリヘキシルアンモニウム、プロピオン酸メチルトリヘキシルアンモニウム、酪酸メチルトリヘキシルアンモニウム、イソ酪酸メチルトリヘキシルアンモニウム、吉草酸メチルトリヘキシルアンモニウム、ピバル酸メチルトリヘキシルアンモニウム、ヘキサン酸メチルトリヘキシルアンモニウム、オクタン酸メチルトリヘキシルアンモニウム、デカン酸メチルトリヘキシルアンモニウム、乳酸メチルトリヘキシルアンモニウム、ギ酸メチルトリヘプチルアンモニウム、酢酸メチルトリヘプチルアンモニウム、プロピオン酸メチルトリヘプチルアンモニウム、酪酸メチルトリヘプチルアンモニウム、イソ酪酸メチルトリヘプチルアンモニウム、吉草酸メチルトリヘプチルアンモニウム、ピバル酸メチルトリヘプチルアンモニウム、ヘキサン酸メチルトリヘプチルアンモニウム、オクタン酸メチルトリヘプチルアンモニウム、デカン酸メチルトリヘプチルアンモニウム、乳酸メチルトリヘプチルアンモニウム、ギ酸メチルトリオクチルアンモニウム、酢酸メチルトリオクチルアンモニウム、プロピオン酸メチルトリオクチルアンモニウム、酪酸メチルトリオクチルアンモニウム、イソ酪酸メチルトリオクチルアンモニウム、吉草酸メチルトリオクチルアンモニウム、ピバル酸メチルトリオクチルアンモニウム、ヘキサン酸メチルトリオクチルアンモニウム、オクタン酸メチルトリオクチルアンモニウム、デカン酸メチルトリオクチルアンモニウム、乳酸メチルトリオクチルアンモニウム、ギ酸メチルトリノニルアンモニウム、酢酸メチルトリノニルアンモニウム、プロピオン酸メチルトリノニルアンモニウム、酪酸メチルトリノニルアンモニウム、イソ酪酸メチルトリノニルアンモニウム、吉草酸メチルトリノニルアンモニウム、ピバル酸メチルトリノニルアンモニウム、ヘキサン酸メチルトリノニルアンモニウム、オクタン酸メチルトリノニルアンモニウム、デカン酸メチルトリノニルアンモニウム、乳酸メチルトリノニルアンモニウム、ギ酸メチルトリデシルアンモニウム、酢酸メチルトリデシルアンモニウム、プロピオン酸メチルトリデシルアンモニウム、酪酸メチルトリデシルアンモニウム、イソ酪酸メチルトリデシルアンモニウム、吉草酸メチルトリデシルアンモニウム、ピバル酸メチルトリデシルアンモニウム、ヘキサン酸メチルトリデシルアンモニウム、オクタン酸メチルトリデシルアンモニウム、デカン酸メチルトリデシルアンモニウム、乳酸メチルトリデシルアンモニウム、ギ酸テトラ

エチルアンモニウム、酢酸テトラエチルアンモニウム、プロピオン酸テトラエチルアンモニウム、酪酸テトラエチルアンモニウム、イソ酪酸テトラエチルアンモニウム、吉草酸テトラエチルアンモニウム、ピバル酸テトラエチルアンモニウム、ヘキサン酸テトラエチルアンモニウム、オクタン酸テトラエチルアンモニウム、デカン酸テトラエチルアンモニウム、乳酸テトラエチルアンモニウム、ギ酸テトラプロピルアンモニウム、酢酸テトラプロピルアンモニウム、プロピオン酸テトラプロピルアンモニウム、酪酸テトラプロピルアンモニウム、イソ酪酸テトラプロピルアンモニウム、吉草酸テトラプロピルアンモニウム、ピバル酸テトラプロピルアンモニウム、ヘキサン酸テトラプロピルアンモニウム、オクタン酸テトラプロピルアンモニウム、デカン酸テトラプロピルアンモニウム、乳酸テトラプロピルアンモニウム、ギ酸テトラブチルアンモニウム、酢酸テトラブチルアンモニウム、プロピオン酸テトラブチルアンモニウム、酪酸テトラブチルアンモニウム、イソ酪酸テトラブチルアンモニウム、吉草酸テトラブチルアンモニウム、ピバル酸テトラブチルアンモニウム、ヘキサン酸テトラブチルアンモニウム、オクタン酸テトラブチルアンモニウム、デカン酸テトラブチルアンモニウム、乳酸テトラブチルアンモニウム、硫酸メチルテトラメチルアンモニウム、硫酸メチルテトラエチルアンモニウム、硫酸メチルテトラプロピルアンモニウム、硫酸メチルテトラブチルアンモニウム、メタンスルホン酸テトラメチルアンモニウム、メタンスルホン酸テトラエチルアンモニウム、メタンスルホン酸テトラプロピルアンモニウム、メタンスルホン酸テトラブチルアンモニウム、エタンスルホン酸テトラメチルアンモニウム、エタンスルホン酸テトラエチルアンモニウム、エタンスルホン酸テトラプロピルアンモニウム、エタンスルホン酸テトラブチルアンモニウム、ベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム、ベンゼンスルホン酸テトラエチルアンモニウム、ベンゼンスルホン酸テトラプロピルアンモニウム、ベンゼンスルホン酸テトラブチルアンモニウム、トルエンスルホン酸テトラメチルアンモニウム、トルエンスルホン酸テトラエチルアンモニウム、トルエンスルホン酸テトラプロピルアンモニウム、トルエンスルホン酸テトラブチルアンモニウム等が挙げられる。

また、一般式（２）で示される物質は、上記R¹で示された置換基を有する第四級アンモニウム硫酸塩、硫酸水素塩、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、炭酸塩、炭酸水素塩、シュウ酸塩、シュウ酸水素塩、硝酸塩又は亜硝酸塩である。

一般式（２）で表される第四級アンモニウム塩としては、硫酸ビステトラメチルアンモニウム、硫酸ビステトラエチルアンモニウム、硫酸ビステトラプロピルアンモニウム、硫酸ビステトラブチルアンモニウム、硫酸水素テトラメチルアンモニウム、硫酸水素テトラエチルアンモニウム、硫酸水素テトラプロピルアンモニウム、硫酸水素テトラブチルアンモニウム、亜硫酸ビステトラメチルアンモニウム、亜硫酸ビステトラエチルアンモニウム、亜硫酸ビステトラプロピルアンモニウム、亜硫酸ビステトラブチルアンモニウム、亜硫酸水素テトラメチルアンモニウム、亜硫酸水素テトラエチルアンモニウム、亜硫酸水素テトラプロピルアンモニウム、亜硫酸水素テトラブチルアンモニウム、炭酸ビステトラメチルアンモニウム、炭酸ビステトラエチルアンモニウム、炭酸ビステトラプロピルアンモニウム、炭酸ビステトラブチルアンモニウム、炭酸水素テトラメチルアンモニウム、炭酸水素テトラエチルアンモニウム、炭酸水素テトラプロピルアンモニウム、炭酸水素テトラブチルアンモニウム、シュウ酸ビステトラメチルアンモニウム、シュウ酸ビステトラエチルアンモニウム、シュウ酸ビステトラプロピルアンモニウム、シュウ酸ビステトラブチルアンモニウム、シュウ酸水素テトラメチルアンモニウム、シュウ酸水素テトラエチルアンモニウム、シュウ酸水素テトラプロピルアンモニウム、シュウ酸水素テトラブチルアンモニウム、硝酸テトラメチルアンモニウム、硝酸テトラエチルアンモニウム、硝酸テトラプロピルアンモニウム、硝酸テトラブチルアンモニウム等が挙げられる。

このときの第四級アンモニウム塩の添加量はシロキサンポリマー１重量部に対して０．００１～１０重量部より好ましくは０．００５～５重量部、更に好ましくは０．０１～１重量部である。添加後、０～１００℃、１０Pa～５MPaの間で１０分～１０時間攪拌することによりポリマー骨格構造の変化した目的のシロキサンポリマーを得ることが出来る。更にこのとき、上記条件の下でシロキサンポリマーを溶解している溶媒から塗布液として使用される溶媒に置換することも可能である。

このとき塗布液用途に使用する溶媒としては、*n*-ペンタン、イソペンタン、*n*-ヘキサン、イソヘキサン、*n*-ヘプタン、2, 2, 4-トリメチルペンタン、*n*-オクタン、イソオクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、*n*-プロピルベンゼン、イソプロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、イソブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジイソプロピルベンゼン、*n*-アミルナフタレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチル*n*-プロピルケトン、メチル*n*-ブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2, 4-ペンタジオン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノン、フェンチオンなどのケトン系溶媒、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、*n*-ブチルエーテル、*n*-ヘキシルエーテル、2-エチルヘキシルエーテル、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-ヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジプロピルエーテル、ジプロピレングリコールジブチルエーテルなどのエーテル系溶媒、ジエチルカーボネート、酢酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、酢酸*n*-プロピル、

酢酸イソプロピル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸n-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸n-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノn-ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノn-ブチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸イソアミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジn-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-ブチル、乳酸n-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチルなどのエステル系溶媒、N-メチルホルムアミド、N，N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロピオンアミド、N-メチルピロリドンなどの含窒素系溶媒、硫化ジメチル、硫化ジエチル、チオフェン、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1，3-プロパンスルトンなどの含硫黄系溶媒などを挙げることもできる。これらは1種又は2種以上を混合して使用することができる。

これらの組成物では溶質の濃度を制御しかつ適当な回転数を用いて好ましくはスピン塗布することで、任意の膜厚の薄膜が形成可能になる。実際の膜厚としては、通常0.2～1 μm 程度の膜厚の薄膜が形成されるがこれに限定されるものではなく、例えば複数回塗布することで更に大きな膜厚の薄膜形成も可能である。この際、希釈に用いる溶媒としては、上記、塗布液用に置換する溶媒と同じものを挙げる事が出来る。これらは1種又は2種以上を混合して使用することができる。

希釈の程度としては、粘度や目的とする膜厚等により異なるが、通常、溶媒の含有量が50～99重量%、より好ましくは75～95重量%となる量である。

このようにして形成された薄膜は、加熱される。乾燥のための加熱工程（通常、半導体プロセスでプリベークと呼ばれる工程）で、好ましくは、 $50\sim150^{\circ}\text{C}$ に数分加熱することで溶媒を除去する。乾燥のための加熱工程の後に、塗布膜を硬化させるための加熱工程を設ける。塗布膜を硬化させるための加熱工程では、好ましくは $150\sim500^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $180\sim450^{\circ}\text{C}$ に加熱され、加熱時間は、好ましくは $1\sim300$ 分、より好ましくは $1\sim100$ 分である。乾燥のための加熱工程と塗布膜のための加熱工程は、一段階の加熱工程として行っても良いし、両工程に分けて二段階の加熱工程として行ってもよい。得られた薄膜は、膜全体に対して機械強度が大きく、ナノインデンテーションによる測定で硬度として通常 $0.7\sim5\text{ GPa}$ 、弾性率として $5\sim40\text{ GPa}$ 程度のものが得られる。これは、通常シリコーンレジン中に熱分解型ポリマーを添加して、これを加熱によって除去し空孔を形成するタイプの多孔質材料では、硬度として $0.05\sim2\text{ GPa}$ 、弾性率として $1.0\sim4.0\text{ GPa}$ 程度しか得られないことに比較し、極めて機械強度の大きな薄膜が得られていると言える。

本発明の多孔質膜は、特に半導体集積回路における配線の層間絶縁膜として好ましい。半導体装置は、高集積化しても配線遅延を引き起こさなくするために、配線間容量を小さくすることが必要となる。これを達成するための種々の手段が考えられているが、金属配線同士の間形成される層間絶縁膜の比誘電率を低くすることもその一つである。本発明の多孔質膜形成用組成物を用いて層間絶縁膜を製造すると、半導体層装置の微細化と高速化が可能になり、さらに消費電力も小さく抑えることが可能になる。

従来は低誘電率化するために膜に空孔を導入し多孔質とした場合、膜を構成する材料の密度が低下するため、膜の機械的な強度が低下してしまうという問題がある。機械的な強度の低下は、半導体装置の強度自体に影響を及ぼすのみならず、製造プロセスにおいて通常用いられる化学的機械研磨のプロセスにおいて十分な強度を有しないために剥離を引き起こすという問題がある。特に、本発明にかかる多孔質膜を半導体の層間絶縁膜として用いる場合には、多孔質膜でありながら大きな機械強度及び低い比誘電率を有するためにこのような剥離を引き起こさ

ず、高信頼性で高速、しかもサイズの小さな半導体装置を製造することが可能になる。

本発明の半導体装置の実施形態について説明する。図1は、本発明の半導体装置の一例の概念断面図を示す。

図1において、基板1は、Si基板、SOI (Si・オン・インシュレータ) 基板等のSi半導体基板であるが、SiGeやGaAs等々の化合物半導体基板であってもよい。層間絶縁膜として、コンタクト層の層間絶縁膜2と、配線層の層間絶縁膜3、5、7、9、11、13、15、17と、ビア層の層間絶縁膜4、6、8、10、12、14、16を示す。最下層の配線層の層間絶縁膜3から最上層の配線層の層間絶縁膜17までの配線層を順に略称でM1、M2、M3、M4、M5、M6、M7、M8と呼ぶ。最下層のビア層の層間絶縁膜4から最上層の配線層の層間絶縁膜16までのビア層を順に略称でV1、V2、V3、V4、V5、V6、V7と呼ぶ。いくつかの金属配線には18と21～24の番号を付したが、番号が省略されていてもこれらと同じ模様の部分は金属配線を示す。ビアプラグ19は、金属により構成される。通常、銅配線の場合には銅が用いられる。図中、番号が省略されていても、これと同じ模様の部分はビアプラグを示している。コンタクトプラグ20は、基板1の最上面に形成されたトランジスタ (図示外) のゲートあるいは基板へ接続される。このように、配線層とビア層は交互に積み重なった構成となっており、一般に、多層配線とはM1から上層部分のことを指す。通常、M1～M3をローカル配線、M4とM5を中間配線あるいはセミグローバル配線、M6～M8をグローバル配線と呼ぶことが多い。

本発明の半導体装置は、配線層の層間絶縁膜3、5、7、9、11、13、15、17、及びビア層の層間絶縁膜4、6、8、10、12、14、16の少なくとも1以上の絶縁膜に、本発明の多孔質膜を用いたものである。

例えば、配線層 (M1) の層間絶縁膜3に本発明の多孔質膜を用いている場合、金属配線21と金属配線22の間の配線間容量が大きく低減できる。また、ビア層 (V1) の層間絶縁膜4に本発明の多孔質膜を用いている場合、金属配線23と金属配線24の間の配線間容量を大きく低減することができる。このように、配線層に本発明の低比誘電率を有する多孔質膜を用いると、同一層の金属配線

間容量を大きく低減できる。また、ビア層に本発明の低比誘電率を有する多孔質膜を用いると、上下金属配線の層間容量を大きく低減できる。

したがって、すべての配線層及びビア層に本発明の多孔質膜を用いることにより、配線の寄生容量を大きく低減できる。また、本発明の多孔質膜は、機械強度が強いため、半導体装置の機械強度が向上し、その結果半導体装置の製造上の歩留まりや半導体装置の信頼性を大きく向上させることができる。

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例によって制限されるものではない。

製造例 1（酸触媒によるシロキサンポリマーの製造）

テトラエトキシシラン 80 g 及びメチルトリメトキシシラン 50 g とエタノール 460 g の混合溶液に、0.05 重量%の硝酸水溶液 60 g を加え、25℃で 4 時間攪拌し、シリコーンポリマーのエタノール溶液を得た。

製造例 2（塩基触媒によるシロキサンポリマーの製造）

テトラエトキシシラン 60 g 及びメチルトリメトキシシラン 30 g 混合溶液を 40 重量%メチルアミン水溶液 10 g、超純水 640 g 及びエタノール 1200 g の混合溶液に加え、75℃で 4 時間攪拌し、シリコーンポリマーのエタノール溶液を得た。

製造例 3（塩基触媒によるシロキサンポリマーの製造）

テトラメトキシシラン 40 g 及びメチルトリメトキシシラン 30 g 混合溶液を 28 重量%アンモニア水溶液 10 g、超純水 640 g 及びエタノール 1200 g の混合溶液に加え、75℃で 4 時間攪拌し、シリコーンポリマーのエタノール溶液を得た。

実施例 1

製造例 1 で得られたシロキサンポリマー溶液 650 g に 5 重量%カブロン酸テトラメチルアンモニウム水溶液 90 g 及びプロピレングリコールモノプロピルエ

ーテル700 gを25℃で加えた。そのまま1時間攪拌したのち、反応混合物を40℃で減圧濃縮し塗布液を700 g得た。これを、スピンコーターを用いて、1,500 rpmで1分間回転塗布して8インチウェーハー上に成膜した。これを、ホットプレートを用い120℃2分間加熱したときの膜厚は8,000 Åであった。これを250℃で3分間加熱後、クリーンオーブンをを用い窒素雰囲気下450℃で1時間加熱した。このときの膜厚は7,200 Åであった。このようにして形成された塗布膜の比誘電率は、2.2、弾性率は6.5 GPaであった。ここで得られた塗布液を23℃で30日間静置した後、上記と同様の方法で成膜したところ、全く同様の物性値を得ることが出来た。

物性測定方法

<比誘電率>

自動水銀CV測定装置 495-CVシステム（日本SSM社製）を使って、自動水銀プローブを用いたCV法で測定した。

<弾性率>

ナノインデンター（ナノインスツルメンツ社製）を使って測定した。

実施例2

製造例2の溶液1 kgに5重量%酢酸トリメチルオクチルアンモニウム水溶液16 g及びプロピレングリコールモノプロピルエーテル300 gを25℃で加えた。そのまま1時間攪拌したのち、反応混合物を40℃で減圧濃縮し塗布液を300 g得た。これを、実施例1と同様の方法で成膜した。このようにして形成された塗布膜の比誘電率は、2.1、弾性率は5.5 GPaであった。実施例1と同様に30日後に物性を測定したが、全く同じ物性値が得られた。

実施例3

製造例3の溶液1 kgに5重量%酢酸テトラプロピルアンモニウム水溶液16 g及びプロピレングリコールモノプロピルエーテルを25℃で200 g加えた。そのまま1時間攪拌したのち、反応混合物を40℃で減圧濃縮し塗布液を200

g 得た。これを、実施例 1 と同様の方法で成膜した。このようにして形成された塗布膜の比誘電率は、2. 2、弾性率は6. 3 G P a であった。実施例 1 と同様に 3 0 日後に物性を測定したが、全く同じ物性値が得られた。

実施例 4

製造例 1 で得られたシロキサンポリマー溶液 6 5 0 g に 1 0 重量%炭酸ビステトラメチルアンモニウム水溶液 4 5 g 及びプロピレングリコールモノプロピルエーテル 7 0 0 g を 2 5 °C で加えた。4 0 °C、1 時間攪拌したのち、反応混合物を 4 0 °C で減圧濃縮し塗布液を 7 0 0 g 得た。これを、実施例 1 と同様の方法で成膜した。このようにして形成された塗布膜の比誘電率は、2. 4、弾性率は8. 7 G P a であった。実施例 1 と同様に 3 0 日後に物性を測定したが、全く同じ物性値が得られた。

実施例 5

製造例 1 で得られたシロキサンポリマー溶液 6 5 0 g に 5 重量% p - トルエンスルホン酸テトラメチルアンモニウム水溶液 9 0 g 及びプロピレングリコールモノプロピルエーテル 7 0 0 g を 2 5 °C で加えた。そのまま 1 時間攪拌したのち、反応混合物を 4 0 °C で減圧濃縮し塗布液を 7 0 0 g 得た。これを、実施例 1 と同様の方法で成膜した。このようにして形成された塗布膜の比誘電率は、2. 5、弾性率は7. 0 G P a であった。実施例 1 と同様に 3 0 日後に物性を測定したが、全く同じ物性値が得られた。

実施例 6

製造例 2 の溶液 1 k g に 5 重量%酢酸テトラブチルアンモニウム水溶液 1 6 g 及びプロピレングリコールモノプロピルエーテル 3 0 0 g を 2 5 °C で加えた。4 0 °C、1 時間攪拌したのち、反応混合物を 4 0 °C で減圧濃縮し塗布液を 3 0 0 g 得た。これを、実施例 1 と同様の方法で成膜した。このようにして形成された塗布膜の比誘電率は、2. 1、弾性率は5. 1 G P a であった。実施例 1 と同様に 3 0 日後に物性を測定したが、全く同じ物性値が得られた。

実施例 7

製造例 2 の溶液 1 k g に 1 0 重量%硫酸テトラメチルアンモニウム水溶液 1 3 g 及びプロピレングリコールモノプロピルエーテル 3 0 0 g を 2 5 °C で加えた。そのまま 1 時間攪拌したのち、反応混合物を 4 0 °C で減圧濃縮し塗布液を 3 0 0 g 得た。これを、実施例 1 と同様の方法で成膜した。このようにして形成された塗布膜の比誘電率は、2. 2、弾性率は 5. 8 G P a であった。実施例 1 と同様に 3 0 日後に物性を測定したが、全く同じ物性値が得られた。

実施例 8

製造例 3 の溶液 1 k g に 5 重量%ギ酸トリブチルメチルアンモニウム水溶液 2 5 g 及びプロピレングリコールモノプロピルエーテルを 2 5 °C で 2 0 0 g 加えた。そのまま 1 時間攪拌したのち、反応混合物を 4 0 °C で減圧濃縮し塗布液を 2 0 0 g 得た。これを、実施例 1 と同様の方法で成膜した。このようにして形成された塗布膜の比誘電率は、2. 0、弾性率は 4. 3 G P a であった。実施例 1 と同様に 3 0 日後に物性を測定したが、全く同じ物性値が得られた。

実施例 9

製造例 3 の溶液 1 k g に 1 0 重量%乳酸テトラエチルアンモニウム水溶液 1 5 g 及びプロピレングリコールモノプロピルエーテルを 2 5 °C で 2 5 0 g 加えた。そのまま 1 時間攪拌したのち、反応混合物を 4 0 °C で減圧濃縮し塗布液を 2 5 0 g 得た。これを、実施例 1 と同様の方法で成膜した。このようにして形成された塗布膜の比誘電率は、2. 4、弾性率は 5. 3 G P a であった。実施例 1 と同様に 3 0 日後に物性を測定したが、全く同じ物性値が得られた。

比較例 1

実施例 1 において 5 重量%カプロン酸テトラメチルアンモニウム水溶液の代わりに 5 重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液 9 0 g を添加して、同様の操作を実施したところ、比誘電率が、2. 4、弾性率が 3. 3 G P a の塗布膜を

得ることが出来た。この塗布液は23℃に静置しておいたところ、3日後にはゲル化し塗布が不可能になった。

比較例 2

実施例 2 において 5 重量%酢酸トリメチルオクチルアンモニウム水溶液の代わりに 5 重量%水酸化トリメチルオクチルアンモニウム水溶液 16 g を添加して、同様の操作を実施したところ、比誘電率が、2.3、弾性率が 1.9 GPa の塗布膜を得ることが出来た。この塗布液は 23℃に静置しておいたところ、5 日後にはゲル化し塗布が不可能になった。

比較例 3

実施例 3 において 5 重量%酢酸テトラプロピルアンモニウム水溶液の代わりに 5 重量%臭化テトラプロピルアンモニウム水溶液 16 g を添加して、同様の操作を実施したところ、比誘電率が、2.4、弾性率が 1.8 GPa の塗布膜を得ることが出来た。この塗布膜中の臭素分を定量したところ 50 ppm あり、配線材の腐食の恐れがあるため、実際の半導体装置製造には不適當であることが判明した。

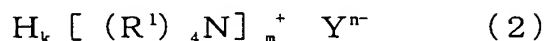
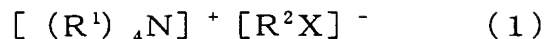
以上の結果を表 1 にまとめる。

表 1

	シロキサン ポリマー	第四級アンモニウム塩	比誘電率	弾性率 (GPa)	備考
実施例1	製造例1	$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})^-$	2.2	6.5	30日後物性不変
実施例2	製造例2	$[(\text{CH}_3)_3(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{N}]^+(\text{CH}_3\text{COO})^-$	2.1	5.5	30日後物性不変
実施例3	製造例3	$(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+(\text{CH}_3\text{COO})^-$	2.2	6.3	30日後物性不変
実施例4	製造例1	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}^+]_2(\text{CO}_3)^{2-}$	2.4	8.7	30日後物性不変
実施例5	製造例1	$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+(\text{p-CH}_3\text{-ph-SO}_3)^-$	2.5	7.0	30日後物性不変
実施例6	製造例2	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+(\text{CH}_3\text{COO})^-$	2.1	5.1	30日後物性不変
実施例7	製造例2	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}^+]_2(\text{SO}_4)^{2-}$	2.2	5.8	30日後物性不変
実施例8	製造例3	$[(\text{C}_4\text{H}_9)_3(\text{CH}_3)\text{N}]^+(\text{HCOO})^-$	2.0	4.3	30日後物性不変
実施例9	製造例3	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}]^-$	2.4	5.3	30日後物性不変
比較例1	製造例1	$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+(\text{OH})^-$	2.4	3.3	3日後ゲル化
比較例2	製造例2	$[(\text{CH}_3)_3(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{N}]^+(\text{OH})^-$	2.3	1.9	5日後ゲル化
比較例3	製造例3	$(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+(\text{Br})^-$	2.4	1.8	臭素分50ppm

CLAIMS

1. シロキサンポリマーに、下記一般式 (1) 又は (2)



(上式中、 R^1 は独立して置換基を有してよい炭素数1～10の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基又はアリール基を表し、互いに同じでも異なってもよく、 R^2 は水素原子、置換基を有してよい炭素数1～10の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基又はアリール基を表し、 X は、 CO_2 、 OSO_3 又は SO_3 であり、 Y は、 SO_4 、 SO_3 、 CO_3 、 O_2C-CO_2 、 NO_3 又は NO_2 であり、 k は0又は1であり、 m と n は各々1又は2であり、 $n=1$ のときは $k=0$ かつ $m=1$ であり、 $n=2$ のときは $k=0$ かつ $m=2$ 、又は $k=1$ かつ $m=1$ である。)

で表される第四級アンモニウム塩の一種以上を加えて得られる多孔質膜形成用組成物。

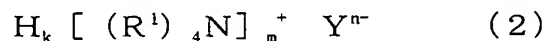
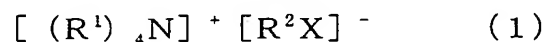
2. 上記シロキサンポリマーが、ポリエチレン換算で1万から100万の重量平均分子量を有する請求項1に記載の多孔質膜形成用組成物。

3. 請求項1又は請求項2に記載の多孔質膜形成用組成物を塗布する塗布工程と、得られた塗布膜を加熱処理する加熱工程とを含む多孔質膜の製造方法。

4. 請求項1又は請求項2に記載の多孔質膜形成用組成物を用いて得られる多孔質膜。

5. 請求項1又は請求項2に記載の多孔質膜形成用組成物を用いて得られる層間絶縁膜。

6. シロキサンポリマーに、下記一般式 (1) 又は (2)



(上式中、 R^1 は独立して置換基を有してよい炭素数1～10の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基又はアリール基を表し、互いに同じでも異なってもよく、 R^2 は水素原子、置換基を有してよい炭素数1～10の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基又はアリール基を表し、 X は、 CO_2 、 OSO_3 又は SO_3 であり、 Y は、

SO_4 、 SO_3 、 CO_3 、 $\text{O}_2\text{C}-\text{CO}_2$ 、 NO_3 又は NO_2 であり、 k は0又は1であり、 m と n は各々1又は2であり、 $n=1$ のときは $k=0$ かつ $m=1$ であり、 $n=2$ のときは $k=0$ かつ $m=2$ 、又は $k=1$ かつ $m=1$ である。)

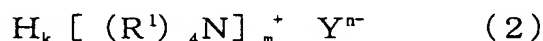
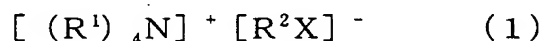
で表される第四級アンモニウム塩の一種以上を加えて得られる多孔質膜形成用組成物を、塗布し、加熱して得られる多孔質膜を内部に含む半導体装置。

7. 上記シロキサンポリマーが、ポリエチレン換算で1万から100万の重量平均分子量を有する請求項6に記載の半導体装置。

8. 上記多孔質膜が、多層配線の同一層の金属配線間絶縁膜、又は、上下金属配線層の層間絶縁膜に存在する請求項6又は請求項7に記載の半導体装置。

ABSTRACT

誘電特性、密着性、塗膜の均一性、機械強度に優れ、吸湿性を低減化した多孔質膜を形成し得る膜形成用組成物、多孔質膜とその製造方法、及びこの多孔質膜を内蔵する高性能かつ高信頼性を備えた半導体装置を提供する。具体的には、シロキサンポリマーに、下記一般式（１）又は（２）



（上式中、Xは、CO₂、OSO₃又はSO₃であり、Yは、SO₄、SO₃、CO₃、O₂C-CO₂、NO₃又はNO₂であり、kは0又は1であり、mとnは各々1又は2であり、n=1のときはk=0かつm=1であり、n=2のときはk=0かつm=2、又はk=1かつm=1である。）で表される第四級アンモニウム塩の一種以上を加えて得られる多孔質膜形成用組成物を用いる。